

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



PATENTAMT

Offenlegungsschrift

[®] DE 40 32 148 A 1

(21) Aktenzeichen:

P 40 32 148.7

(2) Anmeldetag:

10. 10. 90

(43) Offenlegungstag:

16. 4.92

(51) Int. Cl.5:

C 08 G 18/66

C 08 G 18/48 C 08 G 18/10 C 08 L 75/08 C 08 J 9/02 C 08 J 9/08 // (C08G 18/48, 101:00) (C08L 75/08 75:02,25:12, 79:00) C08L 51:08, A43B 5/04,13/00

(1) Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

② Erfinder:

Brecht, Klaus, 5093 Burscheid, DE; Schmidt, Manfred, Dr., 4047 Dormagen, DE; Krohn, Wolfgang, Dr., 5000 Köln, DE; Seifert, Peter, Dr., 5204 Lohmar,

- (54) Verfahren zur Herstellung von zelligen Formkunststoffen
- Die Erfindung betrifft die Herstellung von zelligen Formkunststoffen auf Polyurethanbasis aus speziellen Polyetherpolyolgemischen und speziellen Isocyanat-Semipräpolymeren als Polyisocyanat-Komponente ohne Mitverwendung der zur Herstellung derartiger Kunststoffe bislang erforderlichen organischen Treibmittel. Solche Produkte eignen sich insbesondere zur Herstellung von Schuhsohlen oder von Schuheinbauteilen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von zelligen Formkunststoffen auf Polyurethanbasis aus speziellen Polyetherpolyolen und speziellen Isocyanat-Semipräpolymeren als Polyisocyanat-Komponente ohne Mitverwendung der zur Herstellung derartiger Kunststoffe bislang erforderlichen organischen Treibmittel.

Die Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen Formkunststoffen auf Polyurethanbasis mit einer kompakten Oberfläche gehört zum längst bekannten Stand der Technik (vgl. z. B. US-PS 40 65 410, US-PS 42 18 543, US-PS 37 26 952, GB-PS 13 65 215, US-PS 40 33 912, US-PS 40 24 090, US-PS 40 58 492, US-PS 40 58 492, US-PS 40 98 731, US-PS 44 77 602, EP-A-17 928, EP-A-44 481, EP-A-69 286 oder DE-OS 31 33 859). Diese Formkunststoffe auf Polyurethan-Basis können in weicher, halbharter und harter Einstellung hergestellt werden. Insbesondere die elastomeren, gegebenenfalls zellförmigen "halbharten" Formkörper auf Polyurethan-Basis werden seit vielen Jahren u. a. zur Herstellung von Schuhsohlen verwendet.

Ein Nachteil bei der Herstellung dieser Kunststoffe insbesondere auf Basis von Polyetherpolyolen ist der bisher notwendige Einsatz von organischen Treibmitteln wie insbesondere halogensubstituierten Alkanen wie Dichlormethan, Trichlormethan, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan oder Dichlordifluormethan. Eine Mitverwendung von Wasser ist üblich, reicht jedoch allein nicht aus. Dies gilt offensichtlich auch für das Verfahren der US-PS 44 77 602, die ausschließlich Ausführungsbeispiele enthält, die die Mitverwendung von organischen Treibmitteln der genannten Art dokumentieren.

Alle Versuche diesen Nachteil durch alleinigen Einsatz von Wasser als Treibmittel, wie es bei der Herstellung von Polyurethanen auf Polyesterbasis üblich ist, zu beseitigen, führten bislang zu unelastischem, spröden Produkten.

Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, ein neues Verfahren zur Herstellung von zellförmigen, halbharten Polyurethan-Formkörpern zur Verfügung zu stellen, welches unter alleiniger Verwendung von Wasser als Treibmittel die Herstellung von Formkunststoffen gestattet, die bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften den bislang unter Verwendung von organischen Treibmitteln der genannten Art hergestellten Formkunststoffen entsprechen.

Diese Aufgabe konnte mit der Bereitstellung des nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere durch die Verwendung von speziellen Polyetherpolyolgemischen und speziellen Isocyanat-Semiprepolymeren, sowie die ausschließliche Verwendung von Wasser als Treibmittel gekennzeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von zelligen Formkunststoffen auf Polyether-Polyurethan-Basis durch Formverschäumung eines Reaktionsgemisches aus

- a) einer höhermolekularen Polyetherpolyol-Komponente,
- b) einer Polyisocyanatkomponente,
- c) Kettenverlängerungsmitteln,
- d) Treibmitteln,

35

45

50

- e) Aktivatoren und gegebenenfalls
- f) weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,

wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung einer Isocyanat-Kennzahl von 70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als höhermolekulare Polyetherpolyol-Komponente a) eine solche einer mittleren Hydroxylfunktionalität von

2,02 bis 2,95 verwendet, die im wesentlichen ein Gemisch darstellt aus

aa) mindestens einem Polyetherdiol des Hydroxylzahlbereichs 21 bis 112, welches durch Propoxylierung

aa) mindestens einem Polyetherdiol des Hydroxylzahlbereichs 21 bis 112, welches durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60:40 bis 85:15 hergestellt worden ist und

ab) mindestens einem, gegebenenfalls Füllstoffe auf Basis von Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten, Polyharnstoffen oder Polyhydrazocarbonamiden in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a), enthaltendem Polyethertriol des Hydroxylzahlbereichs 21 bis 56, welches durch Propoxylierung eines trifunktionellen Starters und anschließender Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60:40 bis 85:15 hergestellt worden ist,

als Polyisocyanatkomponente b) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Semipräpolymer mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 25 Gew.-%, hergestellt durch Umsetzung von (i) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit (ii) einer Polyetherkomponente des Hydroxylzahlbereichs 21 bis 112 und einer (mittleren) Hydroxylfunktionalität von 2,0 bis 2,5, bestehend aus mindestens einem Polyetherdiol, hergestellt durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und gegebenenfalls anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts unter Verwendung von bis zu 30 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des Polyetherdiols oder einem Gemisch aus mindestens einem derartigen Diol mit mindestens einem Polyethertriol, hergestellt durch Propoxylierung eines trifunktionellen Starters und gegebenenfalls anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts unter Verwendung von bis zu 30 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des Polyethertriols, wobei gegebenenfalls der Komponente (i) vor der Umsetzung oder dem Umsetzungsprodukt, mit Polypropylenglykolen des Molekulargewichtsbereichs 134 bis 700 und/oder durch Carbodiimidisierung eines Teils der Isocyanatgruppen verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Kompo-

nente (i) zugesetzt worden ist,

als Komponente c) Ethandiol-1,2 und/oder Butandiol-1,4 in einer Menge von 230 bis 1100 Hydroxyläquivalent-%, bezogen auf die Hydroxylgruppen der Komponenten a) und

als Komponente d) Wasser als alleiniges Treibmittel verwendet.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Polyolkomponente a) weist eine mittlere Hydroxylfunktionalität von 2,02 bis 2,95, vorzugsweise 2,1 bis 2,5 und stellt ein Gemisch aus Polyetherdiolen aa) und Polyethertriolen ab) dar.

Bei den Polyetherdiolen aa) handelt es sich um solche des Hydroxylzahlbereichs 21 bis 112, vorzugsweise 21 bis 56 der bereits obengenannten Art. Die Herstellung der Polyetherdiole erfolgt in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von difunktioneller Startermolekülen wie beispielsweise Wasser oder Propylenglykol.

Bei den Polyethertriolen ab) handelt es sich um solche des OH-Zahlbereichs 21 bis 56, vorzugsweise 28 bis 35 der bereits obengenannten Art. In diesen Polyethertriolen können Füllstoffe auf Basis von Styrol-Acrylnitril-Propfcopolymerisaten oder auf Basis von Polyharnstoffen bzw. Polyhydrazocarbonamiden in einer solchen Menge vorliegen, daß die Gesamtmenge derartiger Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht der Komponente a) bis zu 20, vorzugsweise bis zu 8 Gew.-% ausmacht. Im übrigen werden zur Herstellung der Polyethertriole trifunktionelle Startermoleküle wie beispielsweise Trimethylolpropan oder Glycerin verwendet.

Die Herstellung der Polyolkomponente a) kann durch Abmischung der Einzelkomponenten aa) und ab) oder

aber auch durch Alkoxylierung eines entsprechenden Startergemischs erfolgen.

Bei der Polyisocyanatkomponente b) handelt es sich im wesentlichen um Isocyanat-Semiprepolymere auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan. Die Polyisocyanatkomponente b) weist einen NCO-Gehalt von 10 bis 25 Gew.-% auf. Die Herstellung der Semipräpolymeren erfolgt durch Umsetzung von (i) 4,4'-Diisocyanatdiphenylmethan mit (ii) einer Polyetherkomponente einer mittleren Hyroxylfunktionalität von 2,0 bis 2,5 der bereits obengenannten Art. Auch die Herstellung dieser Polyetherkomponente kann, falls es sich um ein Gemisch mehrerer Polyetherpolyole handelt, durch Abmischung der Einzelkomponenten oder durch Alkoxylierung eines entsprechenden Startergemischs hergestellt werden, wobei als Starter die gleichen Verbindungen in Betracht kommen, wie sie bereits im Zusammenhang mit der Herstellung der Komponente a) genannt wurden.

Gemäß einer möglichen Variante der Herstellung der Polyisocyanatkomponente b) werden dem NCO-Semipräpolymeren nach seiner Herstellung oder dem Ausgangsdiisocyanat (i) vor der Herstellung des NCO-Semipräpolymeren verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen
auf das Gewicht der Komponente (i) zugesetzt. Bei diesem "verflüssigten 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan"
handelt es sich um die bekannten Umsetzungsprodukte des Diisocyanats mit unterschüssigen Mengen an
Polypropylenglykolen des Molekulargewichtsbereichs 134 bis 700 unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von ca. 3:1 bis 10:1 und/oder um durch partielle Carbodiimidisierung der Isocyanatgruppen des
Ausgangsdiisocyanats modifiziertes Diisocyanat. Im Fall der Verwendung von derartigen Urethan-modifizierten
Diisocyanaten können diese auch mit der Hauptmenge des Diisocyanats (i) vor der Umsetzung mit den Polyetherpolyolen abgemischt werden. Ebenfalls möglich und einer derartigen Arbeitsweise weitgehend entsprechend
wäre die Umsetzung von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit einem Gemisch aus Polyetherpolyolen (ii) und
einer den gemachten Ausführungen entsprechenden Menge Polypropylenglykol des Molekulargewichts 134 bis
700

Bei den Kettenverlängerungsmitteln c) handelt es sich um Ethandiol-1,2 und/oder Butandiol-1,4. Diese Kettenverlängerer werden in Mengen von 230 bis 1100, vorzugsweise 390 bis 890 Hydroxyläquivalent-%, bezogen auf die Komponente a) eingesetzt.

Als Treibmittel d) wird ausschließlich Wasser verwendet. Das Wasser wird im allgemeinen in einer Menge von 0,05 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyetherkomponente a), eingesetzt.

Als Aktivatoren e) kommen die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Verbindungen wie beispielsweise tert. Amine wie Triethylendiamin, N,N-Dimethylbenzylamin oder organische Zinnverbindungen wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat oder Zinn(II)-octoat in Betracht.

Als weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel f) seien oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, innere Trennmittel, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Lichtschutz- und Oxidationsschutzmittel oder Antistatika beispielhaft genannt

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsmaterialien in solchen Mengen eingesetzt, die einer Isocyanat-Kennzahl von 70 bis 130, insbesondere 90 bis 110 entsprechen. Unter "Isocyanat-Kennzahl" versteht man hierbei den Quotienten aus Anzahl der Isocyanatgruppen und Anzahl der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, multipliziert mit 100.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Analogie zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik gearbeitet. Dies bedeutet im allgemeinen, daß die Komponenten a) und c) bis f) zu einer "Polyolkomponente" vereinigt werden und einstufig mit der Polyisocyanatkomponente b) in einer geschlossenen Form, beispielsweise einer geschlossenen Metall- oder Kunststofform miteinander zur Reaktion gebracht werden, wobei man sich der üblichen Zweikomponenten-Mischaggregate bedient. Die Menge des in die Form eingebrachten Reaktionsgemisches und auch die Menge des als Treibmittel verwendeten Wassers innerhalb der oben angegebenen Grenzen werden dabei so bemessen, daß Formschaumstoffe einer Rohdichte von 150 bis 1000 kg/m³ resultieren. Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte stellen halbharte Schaumstoffe mit kompakter Oberfläche dar, d. h. ihre Härte Shore A gemäß DIN 53 505 liegt im Bereich von 15 bis 65. Ihr wichtigstes Verwendungsgebiet liegt in der Schuhherstellung, beispielsweise für geschäumte Schuhsohlen oder Schuheinbauteile.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren. In allen Beispielen wurde unter Beachtung einer Isocyanatkennzahl von 100 gearbeitet. Die mechanischen Eigenschaften wurden an Prüfkörpern der

Abmessung 20 x 20 x 1 cm bestimmt. Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente.

Ausgangsmaterialien

Polyhydroxylverbindungen a)

Die nachstehend aufgeführten Polyetherpolyole wurden durch Propoxylierung von Propylenglykol bzw. Trimethylolpropan und anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts hergestellt. Das Polyethertriol a7) enthält 20% eines Pfropfcopolymerisats aus 40% Styrol und 60% Acrylnitril, welches in dem Triol als Pfropfgrundlage hergestellt worden ist (SAN). Das Polyolgemisch a8) wurde durch Abmischung der genannten Polyetherpolyole erhalten, wobei als Polyethertriol ein solches verwendet wurde, welches 60% eines dispergierten Polyhydrazocarbonamids aus Diisocyanatotoluol (80: 20-Gemisch der 2,4- und 2,6-Isomeren) und Hydrazinhydrat enthält.

- a1) Polyetherdiol; OH-Zahl 28; PO: EO Gewichtsverhältnis 85: 15
- a2) Polyetherdiol; OH-Zahl 28; PO: EO Gewichtsverhältnis 80: 20
- a3) Polyetherdiol; OH-Zahl 28; PO: EO Gewichtsverhältnis 70: 30
- a4) Polyethertriol; OH-Zahl 35; PO: EO Gewichtsverhältnis 87:13
- a5) Polyethertriol; OH-Zahl 28; PO: EO Gewichtsverhältnis 83: 17
- a6) Polyethertriol; OH-Zahl 28; PO: EO Gewichtsverhältnis 77: 23
- a7) Polyethertriol; OH-Zahl 28; PO: EO Gewichtsverhältnis 82: 17; SAN-Anteil 20%
- a8) Polyetherdiol/Polyethertriol-Gemisch (1:1); OH-Zahl 22; PO:EO Gewichtsverhältnis 80:20 bzw.
- 83:17; Polyharnstoffanteil 30%.

15

20

25

30

40

55

60

65

Polyisocyanate b)

Polyisocyanat b1)

Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI) mit Tripropylenglykol, NCO-Gehalt 23%.

Polyisocyanat b2)

Umsetzungsprodukt von (i) einem Gemisch aus 56 Gew.-Tln MDI und 2 Gew.-Tln modifiziertem MDI mit einem NCO-Gehalt von 30% hergestellt durch partielle Carbodiimidisierung der Isocyanatgruppen von MDI mit (ii) einem Gemisch aus 37 Gew.-Tln Polypropylenglykol der OH-Zahl 56 und 5 Gew.-Tln eines Polyethertriols der OH-Zahl 56, hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan, NCO-Gehalt des Umsetzungsprodukts: 17,5%.

Polyisocyanat b3)

Umsetzungsprodukt von (i). 60 Gew.-Tln MDI mit (ii) einem Gemisch aus 2 Gew.-Tln Dipropylenglykol, 33 Gew.-Tln Polypropylenglykol der OH-Zahl 56 und 5 Gew.-Tln eines Polyethertriols der OH-Zahl 56, hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan.

NCO-Gehalt des Umsetzungsprodukts: 17,0%.

Beispiele 1 bis 6

In den Beispielen 1 bis 6 wurde unter Verwendung einer in der Schuhindustrie üblichen Sohlenform gearbeitet. Beispiel 1 ist ein Vergleichsbeispiel unter Verwendung von Trifluorchlormethan als Treibmittel. Beispiel 2 ist eine FCKW-freie Rezeptur mit dem herkömmlichen Polyisocyanat b1) als alleiniger Polyisocyanat-Komponente. Die verwendeten Rezepturen sind in nachstehender Tabelle 1, die mechanischen Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiele 7 – 8

Bei der Durchführung der Beispiele 7 und 8 wurde unter Verwendung einer Skischuh-Form gearbeitet. Beispiel 6 ist erneut ein Vergleichsbeispiel unter Verwendung von Trichlorfluormethan. Die Rezepturen sind in nachstehender Tabelle 3, die mechanischen Eigenschaften in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1
(alle Zahlen beziehen sich auf Gewichtsteile)

	Beispiel 1	2	3*)	4*)	5*)	6*)		
Komponente a2)	77,35	-	-	=	_	_		
Komponente a3)	_	67,00	67,00	67,00	67,00	67,00		
Komponente a4)	9,20							
Komponente a5)	_	20,00	20,00	20,00	_	10,00		
Komponente a6)	_	_		_	_	_		
Komponente a7)	_	_	-	-	20,00	-		
Komponente a8)	_	_	-		, -	10,00		
Butandiol-1,4	6,70	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00		
Ethandiol-1,2	0,50	_	_	_	_	_		
Triethylendiamin	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60		
Dibutylzinndilaurat	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03		
Trichlorfluormethan	5.40	_	- .	_		_		
Wasser	0,12	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37		
Triethanolamin	0,20	<u>-</u>	<u> </u>		_	_		
Polyisocyanat b1)	41	54	_	_	_			
Polyisocyanat b2)	<u></u>	_	80	_	81	81		
Polyisocyanat b3)	_	_		81		_		
	*) E	Erfindungsgemä	ißTabelle 2		-			
	Beispiel	. 2	3	4	5	6		
Rohdichte (kg/m³) DIN 53 420	550	550	550	550	550	550		
Härte Shore A DIN 53 505	48	50	50	51	55	54		
Zugfestigkeit (MPa) DIN 53 504	4,5	4,5	5,0	5,0	5,0	4,5		
Bruchdehnung (%) DIN 53 504	520	480	520	520	480	530		
Weiterreißfestigkeit (kN/m) DIN 53 507	8,5	7,0	8,0	8,0	8,0	9,0		

Abrieb (mg) DIN 53 516 Dauerbiegefestigkeit 30 000 Biegungen i.O. i.O. i.O. i.O. i.O. i.O. Rückprallelastizität (%) DIN 53 512

Tabelle 3
(alle Zahlen beziehen sich auf Gewichtsteile)

	Beispiel 7 (Vergleich)	8 (erfindungsgemäß)
Komponente a1)	58,33	
Komponente a3)	_	58,50
Komponente a4)	28,00	
Komponente a6)	_	30,00
Komponente a7)		
Butandiol-1,4	6,00	10,00
Ethandiol-1,2	<u>-</u>	
Triethylendiamin	0,76	0,50
Dibutylzinndilaurat	0,01	0,02
Trichlorfluormethan	6,50	<u>-</u>
Wasser	0,40	0,98
Triethanolamin	_	<u>-</u>
Polyisocyanat b1)	37	_
Polyisocyanat b2)		86

Tabelle 4

	Beispiel 7	8
Rohdichte (kg/m³) DIN 53 420	350	300
Härte Shore A DIN 53 505	20	22
Zugfestigkeit (MPa) DIN 53 504 Bruchdehnung (%)	1,6 400	2,1 360
DIN 53 504 Weiterreißfestigkeit (kN/m) DIN 53 507	3,0	2,6

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von zelligen Formkunststoffen auf Polyether-Polyurethan-Basis durch Formverschäumung eines Reaktionsgemisches aus

- a) einer höhermolekularen Polyetherpolyol-Komponente,
- b) einer Polyisocyanatkomponente,
- c) Kettenverlängerungsmitteln,
- d) Treibmitteln,

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- e) Aktivatoren und gegebenenfalls
- f) weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,

wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung einer Isocyanat-Kennzahl von 70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß man

als höhermolekulare Polyetherpolyol-Komponente a) eine solche einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 2,02 bis 2,95 verwendet, die im wesentlichen ein Gemisch darstellt aus

aa) mindestens einem Polyetherdiol des Hydroxylzahlbereichs 21 bis 112, welches durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und anschließende schließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60:40 bis 85:15 hergestellt worden ist und

ab) mindestens einem, gegebenenfalls Füllstoffe auf Basis von Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten, Polyharnstoffen oder Polyhydrazocarbonamiden in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a), enthaltendem Polyethertriol des Hydroxylzahlbereichs 21 bis 56, welches durch Propoxylierung eines trifunktionellen Starters und anschließender Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60: 40 bis 85: 15 hergestellt worden ist,

als Polyisocyanatkomponente b) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Semipräpolymer mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 25 Gew.-%, hergestellt durch Umsetzung von (i) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit (ii) einer Polyetherkomponente des Hydroxylzahlbereichs 21 bis 112 und einer (mittleren) Hydroxylfunktionalität von 2,0 bis 2,5, bestehend aus mindestens einem Polyetherdiol, hergestellt durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und gegebenenfalls anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts unter Verwendung von bis zu 30 Gew. % Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des Polyetherdiols oder einem Gemisch aus mindestens einem derartigen Diol mit mindestens einem Polyethertriol, hergestellt durch Propoxylierung eines trifunktionellen Starters und gegebenenfalls anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts unter Verwendung von bis zu 30 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des Polyethertriols, wobei gegebenenfalls der Komponente (i) vor der Umsetzung oder dem Umsetzungsprodukt mit Polypropylenglykolen des Molekulargewichtsbereichs 134 bis 700 und/oder durch Carbodiimidisierung eines Teils der Isocyanatgruppen verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (i) zugesetzt worden ist, als Komponente c) Ethandiol-1,2 und/oder Butandiol-1,4 in einer Menge von 230 bis 1100 Hydroxyläquivalent-%, bezogen auf die Hydroxylgruppen der Komponenten a) und und als Komponente d) Wasser als alleiniges Treibmittel verwendet.

20

15

25

30

35

40

45

50

55

60

65